

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002290

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-048785  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月 2 4 日  
Date of Application:

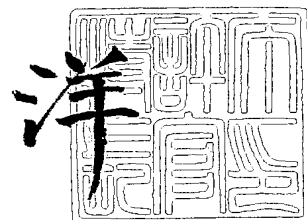
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 4 8 7 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 4 - 0 4 8 7 8 5 ]

出      願      人                      株 式 会 社 カ ネ カ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B040034  
【提出日】 平成16年 2月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 83/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 浩然寮  
    【氏名】 橋本 友道  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 - 3 1 - 1 7 三青荘  
    【氏名】 刀禰 宏司  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%、および、その他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5 g/100 g (20℃) 以上であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

## 【請求項 2】

ビニル系単量体 (E) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

## 【請求項 3】

請求項1、または2、記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤。

## 【請求項 4】

熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項3記載の難燃剤0.1～20重量部を配合してなる樹脂組成物。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体、該共重合体からなる難燃剤及び該難燃剤を配合した樹脂組成物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびそれを含有する難燃性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物（シリコンともいう）の利用が提案されている。従来、ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して難燃性樹脂組成物を得る方法としては、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂を得る方法等が知られている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、シリコン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性と耐衝撃性の双方に優れた難燃性樹脂組成物をうるのが困難という課題がある。

## 【0003】

ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して耐衝撃性をもつ難燃性樹脂組成物を得る方法としては、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ特定量用いて熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが知られている（例えば特許文献2参照）。

## 【0004】

一方で、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより、揮発性シロキサンの少ないポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスを得られることが知られている（例えば特許文献3参照）。しかしこのラテックスを用いて得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、特許文献2の製法より得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と比較して最終成型体で得られる難燃性は低く、外観性も悪化する傾向にありった。

## 【0005】

このように現行の技術だけでは、揮発性シロキサンの低減と難燃性を両立することは難しい状況にあった。

【特許文献1】 特開昭54-36365号公報

【特許文献2】 特開2002-348453号公報

【特許文献3】 特開2001-288269号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的は、製造時に原料損失や生産性低下の原因となる揮発性シロキサンの残存量を低減し、かつ難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体からなる難燃剤、該難燃剤を配合した難燃性・外観性・耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサンに特定の水溶性をもつラジカル重合開始剤を用いてビニル単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、揮発性シロキサンを減少させ、かつ該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が難燃剤として有用で、該難燃剤を配合した熱可塑性樹脂組成物が優れた難燃性・耐衝撃性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0008】

すなわち、本発明は、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%、および、その他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5 g/100 g (20℃) 以上であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項1) に関し、

ビニル系単量体 (E) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項2)、

請求項1、または2、記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤 (請求項3)、

熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項3記載の難燃剤0.1～20重量部を配合してなる樹脂組成物 (請求項4)、に関するものである。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明により、製造時の揮発性シロキサンの残存量を低減し、かつ難燃性・耐衝撃性改良効果に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうるることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状または分岐鎖状シロキサンを乳化重合することにより得られるラテックス状ポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%、および、その他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5 g/100 g (20℃) 以上であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であり、難燃剤として有用であり、これを配合して優れた難燃性・耐衝撃性を示す熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

## 【0011】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンは、日本国特開 2001-288269 号、特開平 11-222554 号公報などに開示されるごとく、公知の方法で得ることができる。

#### 【0012】

例えば重量平均分子量が 10000 以下、好ましくは 5000 以下、さらに好ましくは 3000 以下の、末端がヒドロキシル基、アミノ基、またはアルコキシル基などの加水分解性基であり、必要に応じてメタクリロイルオキシプロピル基などで部分置換された（変性）ジメチルポリシロキサンを、一般的に知られるグラフト交叉剤とともに用いて、水、界面活性剤などを加え、高圧ホモジナイザーなどにより所望の粒子径になるよう機械的に強制乳化し、水中に乳化分散して酸性状態にすることでポリオルガノシロキサンの乳化重合を行なうことができる。

#### 【0013】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンの重合ではグラフト交叉剤を使用し、必要によって架橋剤も使用することができる。

#### 【0014】

グラフト交叉剤は、一般的に知られるものを用いることが出来るが、好ましくは 2 官能のビニル系重合性基含有シラン化合物が用いられる。3 官能以上のビニル系重合性基含有シラン化合物を用いた場合には、最終形態成型体の耐衝撃性が低下する恐れがある。グラフト交叉剤の具体例としては、例えば、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して 0.1~10 重量%が好ましく、更に好ましくは 0.5~7 重量%、特に好ましくは 1~5 重量%である。グラフト交叉剤の使用量が 10 重量%を超えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が 0.1 重量%未満だと最終成形体の成形性が低下する恐れがある。

#### 【0015】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン（A）の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの 3 官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3-ビス〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1-〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕-3-〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼン、1-〔1-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕-4-〔2-（ジメトキシメチルシリル）エチル〕ベンゼンなどの 4 官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン（A）に対して 10 重量%以下が好ましく、更に好ましくは 3.0 重量%以下を使用する。10 重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン（A）の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する恐れがある。

#### 【0016】

前記乳化重合では、酸性状態下で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、（ジ）アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、ア

ルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用する。

【0017】

酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1～3に調整することが好ましく、さらに1.0～2.5に調整することがより好ましい。

【0018】

重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で0℃以上、好ましくは15℃以上、さらには25℃以上、好ましくは100℃以下、より好ましくは70℃以下、さらには50℃以下である。重合温度が0℃よりも低くなると生産性が低下し、100℃よりも高くなると揮発性シロキサンが増加する傾向にあり好ましくない。

【0019】

-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。

【0020】

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A)の平均粒子径は0.008～0.6μmが好ましいが、0.01～0.4μmにするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008μm未満のものを安定的に得ることは難しい場合が多く、0.6μmを越えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が悪くなる恐れがあり好ましくない。

【0021】

ビニル系単量体(D)は分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B)は100～50重量%、好ましくは100～80重量%、およびその他の共重合可能な単量体(C)は0～50重量%、好ましくは0～20重量%からなる。多官能性単量体(B)の量が少なすぎる場合、共重合可能な単量体(C)の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の難燃性と耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にあり好ましくない。

【0022】

多官能性単量体(B)は、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む化合物であり、その具体例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらの中では、経済性および効果の点でとくにメタクリル酸アリルの使用が好ましい。

【0023】

ビニル系単量体(D)を用いる量は0～10重量部、好ましくは0.5～5重量部であり、10重量部より多い場合は難燃性と耐衝撃性が低くなる傾向にあり好ましくない。

【0024】

共重合可能な単量体(C)の具体例としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0025】

本発明に用いるビニル系単量体 (E) は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては前記ビニル系単量体 (D) 中のその他の共重合可能な単量体 (C) と同じものが挙げられる。具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ) アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

ビニル系単量体 (D) およびビニル系単量体 (E) のグラフト重合は、いずれも1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

#### 【0027】

本発明ではビニル系単量体 (D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が  $0.5 \text{ g}/100 \text{ g}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上であるラジカル開始剤 (F) を使用する。

#### 【0028】

前記ビニル系単量体は、ポリオルガノシロキサン粒子の表面だけでなく、粒子内部でも重合されるが、なるべく少量で熱可塑性樹脂との相溶性を確保するためには粒子の表面で重合することが好ましい。しかし、疎水性の高いラジカル開始剤を使用すると、粒子内部でビニル系単量体の重合する割合が増加し、最終的に得られる成型体の難燃性が低下する。そこで前記グラフト交叉剤を使用する場合には、水に対する溶解性が比較的高いラジカル開始剤を選択的に使用することで、粒子内部で重合するビニル系単量体の量を減らし、粒子表面で重合する割合を高めることで難燃性を向上させることができる。

#### 【0029】

ラジカル開始剤 (F) には、水に対する溶解性が  $0.5 \text{ g}/100 \text{ g}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上、好ましくは、 $1 \sim 16 \text{ g}/100 \text{ g}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) を使用する。水に対する溶解性が低い場合には、ポリオルガノシロキサン粒子内部で重合するビニル系単量体が増加し、水に対する溶解度が高い場合には、ポリオルガノシロキサン粒子と反応しないで水層中で重合するビニル系単量体が増加し、いずれも最終的に得られる成型体の難燃性は低下する傾向があり好ましくない。

#### 【0030】

ラジカル開始剤 (F) の具体例としては、例えば  $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸カリウム、クメンハイドロパーオキシド、 $t$ -ヘキシルハイドロパーオキシドなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

#### 【0031】

ラジカル開始剤の使用量は、当業者において知られる範囲で用いられる。

#### 【0032】

この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・ $2\text{Na}$ 塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了するので好ましい。

#### 【0033】

乳化重合によって得られたグラフト共重合体ラテックスからポリマーを分離する方法としては、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

#### 【0034】

このようにして得られるグラフト共重合体は、難燃剤として有用であり、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0035】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50重量%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエンスチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。

#### 【0036】

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、該グラフト共重合体0.1~20重量部を配合することが好ましい。0.1重量部より少ないと最終成形体の難燃性が向上しがたく、また、20重量部を越えると成形体の成形性(特に流動性)が大きく低下する恐れがあり好ましくない。

#### 【0037】

ラテックスから凝固・熱処理・脱水・乾燥されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

#### 【0038】

このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

#### 【0039】

難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

#### 【0040】

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの特に部品やハウジング等の難燃性が必要となる用途があげられる。

#### 【0041】

得られた成形品は耐衝撃性と難燃性に優れたものとなる。

#### 【実施例】

#### 【0042】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

##### [重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量}(\%)$ で算出した。

##### [体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインストルメ

ント (LEED & NORTHROP INSTRUMENTS) 社製の MICROTRAC UPA を用いて、光散乱法により体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

[揮発性シロキサン含有率]

ガスクロマトグラフ (GC) 解析により求めた。ラテックス、樹脂スラリー、もしくは粉体にメチルエチルケトンを追加して抽出を行い、内部標準としてオクタメチルトリシロキサンを追加した。カラム: Silicone DC-550, 20 wt % クロモソルブ WNAW # 60-80 を充填した  $3\text{mm } \phi \times 3\text{m}$  を使用し、ガスクロマトグラフ GC-14B ((株) 島津製作所製) で実施した。オクタメチルテトラシクロシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) を分析して求め、樹脂固形分に対するそれら総量の割合を揮発性シロキサン含有率とした。

[耐衝撃性]

ASTM D-256 に準じて、ノッチつき 1/8 インチバーを用いて  $0^\circ\text{C}$  でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL 94 V 試験により評価した。

(製造例 1)

純水 200 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) 1 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) 1 重量部、ケイ素原子数 10 以下の環状低分子量シロキサン含有量が 0.7 重量% である末端ヒドロキシオルガノポリシロキサン (DHP DMS 信越化学工業株式会社製 商品名: PRX413) 100 重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン (DSMA) 5 重量部、からなる混合液をホモミキサーにより 10000 rpm で 5 分間攪拌後、高圧ホモジナイザーに 500 bar の圧力下で 3 回通過させてシロキサンエマルジョンを調製した。このシロキサンエマルジョンを速やかに還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、 $30^\circ\text{C}$  で 6 時間反応させた。その後、 $23^\circ\text{C}$  に冷却して 20 時間放置後、系の pH を水酸化ナトリウムで 6.8 に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子 (SR-1) を含むラテックスをえた。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は 96 重合%、揮発性シロキサン含有率は 4.4% であり、体積平均粒子径は  $0.28\mu\text{m}$  であった。

(製造例 2)

グラフト交叉剤を、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) に変更する以外は、製造例 1 と同様に合成を行い、ポリオルガノシロキサンラテックス粒子 (SR-2) を含むラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は 96 重合%、揮発性シロキサン含有率は 4.1% であり、体積平均粒子径は  $0.28\mu\text{m}$  であった。

(製造例 3)

純水 300 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) 100 重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン (DSMA) 5 重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで 7000 rpm で 5 分間攪拌してエマルジョンを調製した。このシロキサンエマルジョンを速やかに還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに一括して仕込んだ。

【0043】

つぎに 10% ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部 (固形分) を添加し、攪拌しながら窒素気流下で  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。 $80^\circ\text{C}$  で 15 時間攪拌を続けた後  $25^\circ\text{C}$  に冷却して 30 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで pH を 6.5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-3) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は 85 重合%、揮発性シロキサン含有率は 15% であり、体積平均粒子径は  $0.20\mu\text{m}$  であった。

## (製造例 4)

グラフト交叉剤を、メルカプトプロピルジメチルシラン (MP r DMS) に変更する以外は、製造例 3 と同様に合成を行い、ポリオルガノシロキサンラテックス粒子 (SR-4) を含むラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は 86 重合%、揮発性シロキサン含有率は 14 % であり、体積平均粒子径は  $0.18 \mu\text{m}$  であった。

## (実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 8)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、製造例 1 ~ 4 で得たポリオルガノシロキサン粒子 80 重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で  $60^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。 $60^{\circ}\text{C}$  到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.13 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (EDTA) 0.004 重量部、硫酸第一鉄 0.001 重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル (ALMA) 1.5 重量部と表 1 に示したラジカル開始剤 RY-1 ~ 3 を表 2 に示す重量部 ( $3.3 \times 10^{-4} \text{mol}$ ) 混合したのち一括で追加し、 $60^{\circ}\text{C}$  で 1 時間攪拌を続けた。そののち、メタクリル酸メチル (MMA) 20 重量部と表 1 に示したラジカル開始剤 RY-1 ~ 3 を表 2 に示す重量部 ( $4.3 \times 10^{-4} \text{mol}$ ) 混合したのち 1 時間かけて滴下追加し、追加終了後 1 時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスの重合率、揮発性シロキサン含有率と体積平均粒子径を表 2 に示す

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 15 % にしたのち、2.5 % 塩化カルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを  $95^{\circ}\text{C}$  まで加熱したのち、 $50^{\circ}\text{C}$  まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体 (SG-1 ~ 10) を得た。

なお、比較例 5 ~ 8 で示すグラフト共重合体ラテックスは、水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基をする直鎖状または分岐鎖状シロキサンを用いたものではなく環状のシロキサンを用いたものであるが、得られるグラフト共重合体ラテックスの揮発性シロキサン含有率は大きいことがわかる。

## (実施例 7 ~ 12、比較例 9 ~ 12)

ポリカーボネート樹脂 (帝人化成株式会社製、商品名: パンライト L1225WX) および滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業株式会社製、商品名: ポリフロン FA-500) および実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4 で得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体 (SG-1 ~ 10) を用いて表 3 に示す組成で配合した。

## 【0044】

得られた配合物を 2 軸押出機 (日本製鋼株式会社製 TEX44SS) で  $270^{\circ}\text{C}$  にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度  $280^{\circ}\text{C}$  に設定した株式会社ファナック (FANUC) 製の FAS100B 射出成形機で  $1/20$  インチの難燃性評価用試験片および  $1/8$  インチの耐衝撃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の難燃性・耐衝撃性の結果を表 3 に示す。

## (比較例 13)

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を用いない以外は実施例 1 と同様に配合・成型・評価を行いその結果を表 3 に示す。

## 【0045】

【表 1】

【表 1】

	ラジカル 開始剤No.	20°Cの水に対する 溶解性(g/100g水)	分子量
ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊｲﾄﾞﾛﾊﾟｰｵｷｻｲﾄ	RY-1	15.7	90
ｸﾒﾝﾊｲﾄﾞﾛﾊﾟｰｵｷｻｲﾄ	RY-2	1.6	152
ｵｰﾌﾞﾁﾙﾊﾟｰｵｷｼｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾓﾉｶﾙﾎﾞﾈｰﾄ	RY-3	0.02	176
ｵｰﾍｷｼﾙﾊﾟｰｵｷｼｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾓﾉｶﾙﾎﾞﾈｰﾄ	RY-4	0.01	204

【 0 0 4 6 】

【表 2】

【表2】

表2)

		実施例							
		1	2	3	4	5	6		
ポリオルガノシロキサン粒子(A) (部)	SR-1	80	80	80	—	—	—		
	SR-2	—	—	—	80	80	80		
	SR-3	—	—	—	—	—	—		
	SR-4	—	—	—	—	—	—		
ビニル系単量体(D) (部)	ALMA	1.5	1.5	1.5	4.5	4.5	4.5		
ラジカル開始剤 (部)	RY-1	0.03	0.015	—	0.09	0.045	—		
	RY-2	—	0.025	0.05	—	0.075	0.15		
	RY-3	—	—	—	—	—	—		
	RY-4	—	—	—	—	—	—		
重合率(%)		99	99	99	99	99	99		
ビニル系単量体(E) (部)	MMA	20	20	20	20	20	20		
ラジカル開始剤 (部)	RY-1	0.039	0.02	—	0.039	0.02	—		
	RY-2	—	0.033	0.066	—	0.033	0.066		
	RY-3	—	—	—	—	—	—		
	RY-4	—	—	—	—	—	—		
重合率(%)		99	99	99	99	99	99		
揮発性シロキサン含有量		2.5%	2.5%	2.5%	3.0%	3.0%	3.0%		
粒子径(μm)		0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28		
グラフト共重合体No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6		
		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオルガノシロキサン粒子(A) (部)	SR-1	80	80	—	—	—	—	—	—
	SR-2	—	—	80	80	—	—	—	—
	SR-3	—	—	—	—	80	80	—	—
	SR-4	—	—	—	—	—	—	80	80
ビニル系単量体(D) (部)	ALMA	1.5	1.5	4.5	4.5	1.5	1.5	4.5	4.5
ラジカル開始剤 (部)	RY-1	—	—	—	—	0.03	—	0.03	—
	RY-2	—	—	—	—	—	0.05	—	0.05
	RY-3	0.057	—	0.171	—	—	—	—	—
	RY-4	—	0.066	—	0.198	—	—	—	—
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99
ビニル系単量体(E) (部)	MMA	20	20	20	20	20	20	20	20
ラジカル開始剤 (部)	RY-1	—	—	—	—	0.039	—	0.039	—
	RY-2	—	—	—	—	—	0.066	—	0.066
	RY-3	0.077	—	0.077	—	—	—	—	—
	RY-4	—	0.089	—	0.089	—	—	—	—
重合率(%)		99	99	99	99	99	99	99	99
揮発性シロキサン含有量		2.5%	2.5%	3.0%	3.0%	11%	11%	10%	10%
粒子径(μm)		0.28	0.28	0.28	0.28	0.2	0.2	0.18	0.18
グラフト共重合体No.		SG-7	SG-8	SG-9	SG-10				

【0047】

【表3】

【表3】

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	100
ゲラフト共重合体 (部)	SG-1	3	—	—	—	—	—
	SG-2	—	3	—	—	—	—
	SG-3	—	—	3	—	—	—
	SG-4	—	—	—	3	—	—
	SG-5	—	—	—	—	3	—
	SG-6	—	—	—	—	—	3
	SG-7	—	—	—	—	—	—
	SG-8	—	—	—	—	—	—
	SG-9	—	—	—	—	—	—
	SG-10	—	—	—	—	—	—
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性 1/20inc厚成型体	総燃焼秒数(秒) ドリップの有無 判定	69 無 V-1	58 無 V-1	80 無 V-1	116 無 V-1	60 無 V-1	124 無 V-1
耐衝撃性 1/8incIZOD強度	0°C (kJ/m2)	52	45	34	63	54	41
		比較例					
		9	10	11	12	13	
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	
ゲラフト共重合体 (部)	SG-1	—	—	—	—	—	
	SG-2	—	—	—	—	—	
	SG-3	—	—	—	—	—	
	SG-4	—	—	—	—	—	
	SG-5	—	—	—	—	—	
	SG-6	—	—	—	—	—	
	SG-7	3	—	—	—	—	
	SG-8	—	3	—	—	—	
	SG-9	—	—	3	—	—	
	SG-10	—	—	—	3	—	
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
難燃性 1/20inc厚成型体	総燃焼秒数(秒) ドリップの有無 判定	150 無 V-1	176 無 V-1	168 無 Not-V	237 有 Not-V	190 有 Not-V	
耐衝撃性 1/8incIZOD強度	0°C (kJ/m2)	30	30	36	36	12	

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【課題】

揮発性シロキサンの残存量を低減し、難燃性・耐衝撃性改良効果に優れた共重合体の提供及び該共重合体からなる難燃剤、該難燃剤を配合した樹脂組成物の提供。

## 【解決手段】

水酸基、アミノ基、加水分解性基から選択される末端基を有する直鎖状又は分岐鎖状シロキサンを乳化重合して得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A)30～95重量部の存在下に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(B)100～50重量%、その他共重合可能な単量体(C)0～50重量%からなるビニル系単量体(D)0～10重量部を重合し、更にビニル系単量体(E)5～70重量部 ((A), (D), (E)合わせて100重量部) を重合したポリオルガノシロキサン含有共重合体であって、(D)及び／又は(E)の重合時に、水に対する溶解性が0.5 g / 100 g (20℃)以上のラジカル開始剤(F)を用いたポリオルガノシロキサン含有共重合体、該共重合体からなる難燃剤、該難燃剤を配合した樹脂組成物。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 4 - 0 4 8 7 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 株式会社カネカ